

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

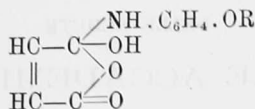
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

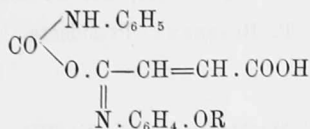


sembrandomi meno accettabile la costituzione:

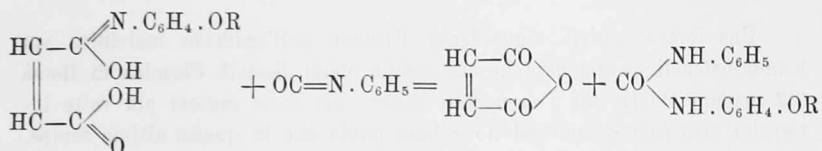


alla quale accennai sino dal 1903 (1), sia per il loro colorito giallo, sia perchè decompongono facilmente i carbonati.

La prova della presenza dell'*OH enolico*, colla formazione dell'uretano sostituito:



che questi acidi avrebbero potuto fornire, nella reazione coll'isocianato di fenile, non si è però potuta raggiungere poichè, in presenza di toluolo anidro ed a freddo, essi rimangono inalterati; mentre a caldo, il reattivo li scompone con formazione di anidride maleica o delle difeniluree monosostituite (2) secondo l'equazione:



Questa reazione però non è sufficiente per escludere la presenza dell'ossidrile negli acidi ammidici, nè autorizza a concludere per la loro struttura aldolica, poichè vi sono dei casi di composti ossidrili (ac. pierico, ecc.) che non reagiscono coll'isocianato; ed oltre a ciò non sembra improbabile che l'anidride maleica e le difeniluree sostituite, che si sono isolate, non provengano dalla decomposizione dell'uretano, instabile alla temperatura abbastanza alta del toluolo bollente alla quale solamente avviene la reazione.

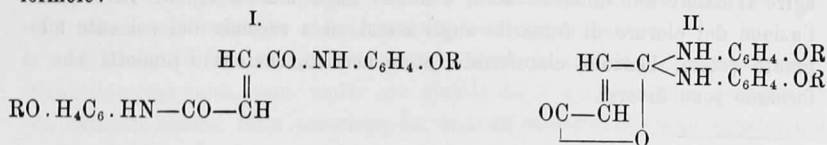
Invece questa serve a dimostrare che gli acidi sono ancora derivati maleinici, ciò che è necessario di fare, data la grande facilità colla quale essi si trasformano nei derivati fumarici.

Infatti se l'anidride maleica (od anche l'acido) si fondono coi p.amminofenoli, anche mantenendo la temperatura quanto bassa è possibile (125-130°) accanto a quantità molto piccole dei maleinammati (o fumarammati) degli

(1) Gazz. Chim. XXXIII, II, pag. 33.

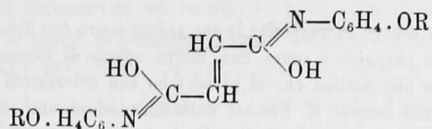
(2) Ibid.

amminofenoli, si ottiene un prodotto principale costituito dalle corrispondenti *diammidi fumariche*, che si possono rappresentare con una delle due formole:



di cui la II sembra la meno probabile.

La formola I (simmetrica) ha inoltre la possibilità di trasformarsi nella formola *enolica*:



e difatti queste ammidi possono aversi in due forme, l'una *bianca* e l'altra *gialla*.

Cristallizzate dall'alcool esse si presentano in laminette bianche splendenti, mentre colla spontanea evaporazione delle soluzioni cloroformiche o benzoliche molto concentrate, o col raffreddamento di soluzioni calde in acidi grassi liquidi (acetico, propionico, butirrico, valerianico) ed anche dal fenolo, esse si depongono sotto forma di lamine gialle, lucenti, che fondono alla stessa temperatura della forma bianca ed hanno pure uguale composizione e grandezza molecolare.

Potendosi però le forme *bianche* trasformare in quelle *gialle* colla semplice triturazione in un mortaio e queste, a loro volta, in *bianche*, precipitando con acqua le soluzioni solforiche concentrate e fredde, così sembra che non sia il caso di invocare per esse una isomeria chimica come quella indicata dalle forme *aldolica* ed *enolica*, ma che piuttosto si debbano considerare quali modificazioni fisiche (*enantiotropiche*) della stessa natura delle immidi ftaliche ed idroftaliche sostituite già osservate e studiate in questo laboratorio (1).

(1) Nell'ultimo Congresso della Società dei Naturalisti e Medici tedeschi (Dresda, 15-21 settembre 1907, Chemischer Zeitung n. 76, pag. 943) il prof. Hantsch tenne una interessante conferenza sulla « Cromoisomeria ».

Nella sua esposizione egli cercò di trasportare le relazioni fra costituzione e colore nel campo delle isomerie ed il fenomeno che una sostanza colla stessa formola di struttura possa presentarsi in due modificazioni colorate, chiamò *cromoisomeria*, mentre le variazioni di colore dovute alla isomerizzazione indicò col nome di *cromotropie*. Così per

esempio sostanze del tipo  $\text{C}^*\text{X}^2 \begin{array}{l} \swarrow (\text{OH})_2 \\ \searrow (\text{COOR})_2 \end{array}$  le quali si presentano tanto incolore che colorate e parimenti del composto  $\text{C}^*\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{NO}^2 \end{array}$  si conosce una modificazione incolore ed

Che queste diammidi siano poi derivati fumarici è provato dal fatto che le stesse sostanze vennero ottenute dal dott. Luigi D'Emilio jun. facendo agire il calore sui fumarati acidi e neutri degli amminofenoli. Invece nell'azione del cloruro di fumarile sugli stessi ed a seconda del solvente adoperato (etere, benzolo, cloroformio, etere acetico, acetone) i prodotti che si formano sono diversi.

una gialla, senza che per questo gli isomeri si possano nettamente distinguere. Alle sostanze *cromotropo* appartengono anche i sali dell'acido violurico, nei quali l'isomeria non è stata riscontrata, ma è presumibile essendo noti in due forme gli esteri corrispondenti.

Il prof. Hantsch espose in proposito le sue vedute sopra due diverse formole di struttura, la *chetoido* e la *chinoide* e sopra una nuova specie di isomeria, non ancora dilucidata, riguardante le nitroaniline che si presentano con colorazioni gialla e rossa.

Come giustamente osservò E. Fischer nella discussione che seguì la conferenza di Hantsch, l'espressione *cromoisomeria* non è altro che un nome nuovo; e se si tien conto di quelle sostanze che emettono raggi ultrarossi ed ultravioletti, invisibili al nostro occhio, anche le ordinarie isomerie dovrebbero venir considerate da questo punto di vista.

Del fatto che una sostanza può presentarsi in due modificazioni diversamente colorate, senza che perciò possa ad essa attribuirsi, colle ordinarie rappresentazioni, una diversità di struttura, cioè del fenomeno che l'Hantsch chiama *cromoisomeria*, mi sono occupato anche io, sino dal 1902, in un lavoro « sui derivati amidati di acidi ftalici ed idroftalici », pubblicato insieme col dott. Abati (Gazz. Chim., XXX, b. 1; Berichte XXXVI, 996) e tanto in questa, quanto in altra breve comunicazione che ho fatta più tardi alla Reale Accademia di scienze fisiche e matematiche di Napoli (11 luglio 1903), ho considerato tali casi piuttosto come isomerie fisiche dello stesso genere dello zolfo e del ioduro mercurico, ecc. A questa stessa categoria di sostanze appartengono indubbiamente alcune che ho fatte preparare da miei assistenti o da allievi, come per es. le seguenti:

ossifenilpirocinconimmide . . . . .	P. F.	200° (Abati)
metossifenilpirocinconimmide . . . . .	"	139° "
etossifenilpirocinconimmide . . . . .	"	117° "
metossifenilmesacondiammide . . . . .	"	161°-162° (Padula, Marciano),

le quali si presentano in due forme, l'una bianca e l'altra gialla, fusibili alla stessa temperatura e reciprocamente trasformabili.

Ma vennero pure ottenuti alcuni acidi itaconammici sostituiti, che debbono riguardarsi senza alcun dubbio quali *isomeri chimici*, poichè hanno reazioni e punti di fusione diversi fra loro. Gli acidi sin qui preparati sono i seguenti:

ossifenilitaconammico . . . . .	{	118-119° giallo (I. Foà)
		97-98° bianco "
		161-162° bianco (L. Rossi),
metossifenilitaconammico . . . . .	{	144-145° giallo (I. Foà)
		135-136° bianco "
		166-167° " "
etossifenilitaconammico . . . . .	{	148-149° giallo (I. Foà)
		134-135° bianco "
		165-166° " (L. Rossi).

Quanto a piccole quantità di acidi ammici che non sono derivati fumarici ma *maleinici*, si formano le precedenti diammidi insieme ad altre più complesse, con punti di fusione più alti e con una più elevata grandezza molecolare, ma aventi la stessa composizione centesimale.

Gli acidi gialli ottenuti, come già dissi, in soluzione benzolica, dall'anidride maleinica, sono molto più stabili degli acidi ammici provenienti da anidridi sature, fatta eccezione dei derivati canforici che sono egualmente molto stabili.

Infatti, per azione del calore, essi non si trasformano nelle corrispondenti immidi, come avviene tanto facilmente in altri casi, per esempio in quello degli acidi ftalammici ed idroftalammici; ma danno invece le diammidi fumariche, le quali si possono formare anche col semplice riscaldamento delle loro soluzioni alcooliche, in autoclave, dai 140° a 150°.

Per ottenere le immidi degli acidi ammici non è però indicata l'azione del calore, ma bisogna servirsi di disidratanti, come l'ossicloruro di fosforo ed il cloruro di acetile, i quali, e specie quest'ultimo, bisogna far agire in soluzione acetonica per breve tempo, ed a blando calore a fine di evitarne la parziale decomposizione e la formazione di derivati clorurati di immidi sature <sup>(1)</sup>. In questo modo si ottengono rendimenti quasi teorici.

Ma le immidi così ottenute sono bianche e non danno le forme *enantiotropiche*, nè meccanicamente nè per ricristallizzazione dai più disparati solventi. Esse sono molto stabili e possono essere bollite anche lungamente negli idrocarburi aromatici aventi un elevato punto di ebollizione e si possono mantenere nella paraffina fusa anche a 360° senza decomporre notevolmente e senza dare composti isomerici.

Invece, tenute lungamente allo stato di fusione, fra i 130° e 140°, in corrente di anidride carbonica secca, si trasformano parzialmente in immidi *gialle*, che hanno la medesima composizione delle *bianche*, da cui derivano, ma un punto di fusione più alto.

Queste immidi gialle sono volatili ed una maniera facile, se non conveniente, di prepararle, si è quella di scaldare dai 170° ai 180° in una corrente di anidride carbonica secca, i corrispondenti acidi maleinammici.

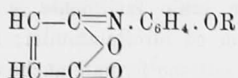
L'immide sublima sulle pareti fredde della bevuta in aghi gialli che si possono distaccare facilmente e purificare con cristallizzazioni dall'acido acetico o dall'alcool.

Dal fatto che la mescolanza delle due immidi (parti 9 della bianca e parti 1 della gialla) fonde a temperatura più bassa dei rispettivi punti di fusione di ognuna di esse, nonchè dal loro diverso comportamento cogli etilati alcalini, come dirò in seguito, si può ritenere che non sieno due forme *enantiotropiche*, come è il caso delle diammidi fumariche precedenti, ma

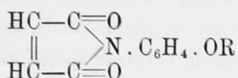
(<sup>1</sup>) Rend. Accad. Scienze fisiche e matematiche, serie 3<sup>a</sup>, vol. IV (1898), pag. 45.

che debbono invece considerarsi quali isomeri chimici. Data la loro volatilità e visto che forniscono, sciolte negli alcali, lo stesso acido maleinammico dal quale provengono, non è dubbio che sieno derivati *maleinici*, ed è probabile che all'una spetti la forma simmetrica ed all'altra quella asimmetrica previste dalla teoria.

Ammettendo per ora coll'Hoogewerff (1) che per azione del cloruro di acetile o dell'ossicloruro di fosforo sugli acidi ammidici si ottengano le immidi asimmetriche (isoimmidi) allora alle immidi *bianche*, ottenute col cloruro di acetile, spetterebbe la formola di struttura



mentre a quelle *gialle*, dovrebbe assegnarsi quella simmetrica:



con la quale andrebbe d'accordo anche la loro volatilità.

Come ho già accennato, queste due specie di immidi si differenziano nettamente per il loro comportamento cogli alcali, e cogli alcoolati alcalini.

Infatti, mentre le forme gialle si sciolgono in questi senz'altro, dando un liquido appena colorato in giallo, le bianche forniscono un'intensa colorazione violetta (la p.ossifenilmaleinimide solo rosso-sanguigna quando si butta solida nell'alcoolato), ed i prodotti colorati così ottenuti, opportunamente isolati ed analizzati corrispondono all'unione di una molecola di imide con una di alcoolato:



Questi prodotti sono analoghi a composti simili che ho già ottenuti per azione degli alcoolati ed acetinati alcalini sulle immidi degli acidi citraconico ed itaconico (2). Solamente in questi ultimi casi le immidi che danno cogli alcoolati i composti violetti non sono bianche ma colorate in giallo.

La sublimazione degli acidi ammidici gialli in corrente di anidride carbonica non è però la sola maniera di avere le immidi gialle volatili.

Insieme al dott. Marciano ho potuto anche ottenerle per disidratazione con anidride fosforica degli acidi ammidici gialli, sospesi nel toluolo o nello xilolo scaldati per molto tempo direttamente od a bagno-maria; ed è da notarsi che in questi casi l'anidride fosforica agisce in modo diverso dell'os-

(1) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, Hoogewerff et Van Dorp, vol. XII, pag. 12; XIII, pag. 93.

(2) Rend. Accad. Scienze fisiche e matematiche di Napoli, fasc. 5 maggio 1906 e fasc. 12 dicembre 1906; Gazz. Chim. XXXVI b. 364 e 723.

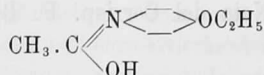
sicloruro di fosforo e del cloruro di acetile, dando principalmente le immidi simmetriche *gialle* invece delle isoimmidi *bianche*.

L'anidride acetica che, in parte, agisce nello stesso modo sugli acidi ftalammici sostituiti, formando immidi gialle, scompone intieramente gli acidi maleinammici in anidride maleica e nei derivati acetilici degli amminofenoli.

Il caso della sua azione sopra questi acidi è particolarmente istruttivo poichè mostra con quanta oculatezza bisogna procedere per non confondere la soluzione solida di una sostanza colorata, in un'altra incolore, col colore dipendente dalla isomeria o dalla monotropia.

Specialmente nel caso dell'acido p. etossifenilmaleinammico la fenacetina ottenuta da diverse reazioni era sempre gialla ed il colore si manteneva della stessa intensità anche dopo due o tre cristallizzazioni dallo stesso solvente.

L'ipotesi, abbastanza seducente, che qui si fosse formata la fenacetina *enolica*:



prevista dalla teoria era avvalorata anche dal fatto che il color giallo della sostanza si accentuava fortemente con l'acido cloridrico, quasi scompariva un momento prima della fusione e ricompariva nella sostanza fusa ed in quella risolidificata.

Ma, dopo una diecina di cristallizzazioni alternate da due solventi (alcool ed etere acetico) e dopo trattamenti con carbone animale, ho potuto liberarla da una sostanza gialla, che trattiene tenacemente e che sembra identica con altra che, nelle cristallizzazioni frazionate dall'acetone dei prodotti della reazione, il dott. L. Rossi riuscì ad isolare nelle ultime acque madri, in quantità troppo piccola però per essere analizzata.

Questa sostanza, che con l'acido cloridrico dà appunto una colorazione giallo-aranciata, fonde dai 155° ai 157° e si presenta in tavolette allungate di color giallo intenso, con vivissimo splendore, e, cosa notevole, data l'intensità del colore, senza sensibile pleocroismo.

Allorchè si aggiunge una piccola quantità di questa sostanza gialla ad una soluzione calda di fenacetina incolore, ordinaria, nell'alcool o nell'etere acetico, per raffreddamento, si ottengono cristalli più o meno colorati in giallo, che presentano lo stesso pleocroismo e le stesse proprietà ottiche dei cristalli ottenuti nell'azione dell'anidride acetica sull'acido p. etossifenilmaleinammico e che evidentemente non sono altro che una soluzione solida della sostanza gialla nella fenacetina.

La parte sperimentale di questo lavoro verrà in seguito pubblicata.